

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-247799

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

---

(51)Int.Cl.

C30B 29/54

---

(21)Application number : 11-046248

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 24.02.1999

(72)Inventor : YAMANAKA MIKIHIRO  
ONO KIMITAKA  
FUJIOKA KAZUSHI  
MITARAI SATOKO

---

## (54) PRODUCTION OF HIGH-DENSITY ORGANIC MOLECULAR THIN FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To readily prepare an arbitrary pattern of high density and high crystallinity by masking a titanium oxide substrate with an ultraviolet-screening material on its surface and irradiating the substrate with ultraviolet rays and allowing organic molecules to be selectively adsorbed only on the ultraviolet radiation area.

**SOLUTION:** The titanium oxide substrate is masked on its surface with an ultraviolet-screening material, irradiated with ultraviolet rays to form a hydrophilic area of an arbitrary pattern. An organic molecule that is known to be selectively adsorbed to this hydrophilic area is adsorbed on the hydrophilic area to form an organic monomolecular thin film of high density. As this organic molecule, are cited a straight-chain organic molecule bearing covalent bond groups comprising a lower alkoxy silyl group on the chain terminal, a straight-chain organic molecule bearing sulfonic acid group on the chain terminal, or the like.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-247799

(P 2 0 0 0 - 2 4 7 7 9 9 A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000. 9. 12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C30B 29/54

識別記号

F I

C30B 29/54

テマコード (参考)

4G077

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-46248

(22) 出願日

平成11年2月24日 (1999. 2. 24)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 山中 幹宏

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 大野 公隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度有機分子薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高密度で結晶性の高い、任意のパターンを容易に作製できる有機分子薄膜の製造方法の提供。

【解決手段】 酸化チタン基板の表面に紫外線を通さない材料でマスクをかけて紫外線を照射し、次いで、該基板の紫外線照射領域のみに選択的に有機分子を吸着させて薄膜を形成させる。金属イオンを介して有機分子を複数層形成させることにより、累積薄膜を形成させることもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン基板の表面に紫外線を通さない材料でマスクをかけて紫外線を照射し、次いで、該基板の紫外線照射領域のみに選択的に有機分子を吸着させて薄膜を形成させることを特徴とする高密度有機単分子薄膜の製造方法。

【請求項2】 末端にクロロシリル基からなる共有結合性基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする請求項1記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法。

【請求項3】 末端に低級アルコキシシリル基からなる共有結合性基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする請求項1記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法。

【請求項4】 末端にホスホン酸基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする請求項1記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法。

【請求項5】 両末端にホスホン酸基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする請求項1記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法。

【請求項6】 末端にカルボキシル基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする請求項1記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法。

【請求項7】 請求項5または6で用いられる末端にホスホン酸基またはカルボキシル基を有する直鎖状有機分子を単独でまたは交互に使い、Zr、Hf、CuおよびZnよりなる群から選択される金属イオンを介して、有機単分子膜を複数回積層することによって累積膜を形成させることを特徴とする高密度有機分子累積薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、配向が制御された機能性有機分子薄膜の製造方法およびその機能性有機分子薄膜のパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、有機単分子薄膜として、Langmuir Blodgett膜（以下、「LB膜」という）および自己組織化単分子膜（Self-assembled monolayer; 以下、

「SAM膜」という）が有名である。LB膜は、親水性部と疎水性部を併せ持つ両親媒性分子を水面上に展開することで単分子膜を形成し、その単分子膜を固体基板に転写した薄膜のことである。複数回転写を行なうことによって累積膜とすることができ、転写回数を制御することによって、その累積膜の厚さを調節することができる。一方、SAM膜は、分子の末端官能基が基板構成原子に選択的に化学的吸着することを特徴とする単分子薄膜のことである。この際、基板と結合する末端基と反対側の官能基に特定の機能性を持たせることで、LB膜で実現されているような累積膜を作製することも可能である。これらの分子膜において、分子同士はファン・デル

・ワールス力により規則的なパッキング構造をとり、2次元結晶性薄膜を形成することが知られている。この結晶性に関する特徴により、種々の電子デバイス、光デバイス等を構築することができると期待されている。

【0003】 従来の有機分子薄膜のパターン形成法においては、まず、基板全面に単分子膜または累積膜を形成し、次いで、何らかの手法を用いてパターン形成を行う。例えば、まず、単分子または累積膜を形成し、その後、電子線、紫外線などのエネルギー線を部分的に照射して分子を分解または結合する等の化学的变化を利用して、パターン形成を行なう手法が知られている。別法として、まず同様に、単分子または累積膜を形成し、その後、走査プローブ顕微鏡等を用い、機械的な力により分子を剥ぎ取る手法もある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記したごとく、従来のパターン形成法においては、単分子膜または累積膜を基板の全面に形成し、次いで、一度できた有機分子薄膜を別の精密装置を用いて加工するという煩雑なプロセスが必要である。このような従来法の問題点は、例えば、放射線で有機分子薄膜を加工する場合、有機分子が熱エネルギー等に対して弱いために、細心の注意を払っても目的の箇所以外まで加工されたり、また加工されなくとも、照射された周りの有機分子の状態が変化する可能性があることである。また、機械的な力を用いて有機分子薄膜を加工する場合も、加工に用いる装置の調整が煩雑であり、非常な時間と労力を必要とすることが問題となる。元来、LB法では、所望する単分子薄膜を作製するために溶液のpH、成膜時における圧力、気温、湿度等の調整に非常な労力を必要とする。また得られた膜自体に問題がある場合も数多く報告されている。その一例として、固体基板表面に単分子膜を転写する際、膜中にピンホールと呼ばれる小穴が生じてしまうという問題点が挙げられる。また、分子はファン・デル・ワールス力という弱い物理的吸着力により基板に結合しているだけなので、耐久性の面でも問題がある。本発明の目的は、前記した諸問題を克服し、高密度で結晶性の高い、任意のパターンを容易に作成できる、有機分子薄膜の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明では、酸化チタン基板表面に部分的に紫外線を照射することによって、該基板表面上に超親水性領域、疎水性領域を交互に作製し、SAM膜からなるパターン形成を実現する。この場合、成膜後のパターン加工は必要としないため、有機分子薄膜パターンは、任意の形状を正確に作製することができる。該超親水性領域に形成されたSAM膜は、従来のSAM膜より結晶性が高く、かつ高密度である。酸化チタン基板表面を紫外線照射すると、本来疎水性であった表面が超親水性という特異的な性質に変わる。この超

親水性という性質を利用し、紫外線を通さないマスクを用いて部分的に基板を照射し、親水性部位に特異的に吸着することが知られている官能基を有する有機分子を、得られた超親水性領域に付着させることによって、任意のパターンにSAM膜を形成することができる。

【0006】酸化チタン基板表面が紫外線照射により超親水性となるモデルを以下に示す。半導体の性質を有する酸化チタンは、約3 eVのバンドギャップを持つことが知られている。そのため、それ以上のエネルギーを持つ波長の光(400 nm以下の紫外線領域)で励起することで、酸化チタン基板表面に電子-正孔対が生成され、そのうち、価電子帯(O<sub>2</sub>; 2p)の正孔が非常に強い酸化力を持つことが酸化チタンの特徴であり、その酸化力は約+3 V(水素基準電位)である。他の物質では、オゾンが約+2.07 V、塩素が約+1.36 V、水が約+1.23 Vである。この強い酸化力は紫外線照射により生じた水酸ラジカルによるものであり、この水酸ラジカルが有機分子を分解するといわれている。

【0007】通常、酸化チタン基板表面に存在する化学吸着水は、大気中の疎水性分子を吸着して安定化している。紫外線照射により酸化チタン基板表面で光触媒作用が起こり、疎水性分子が分解され化学的吸着水の水酸基が露出する。さらにこの露出した水酸基に物理的吸着水が結合している。この物理的吸着水は非常に弱いファンデルワールス力で結合しているに過ぎず、親水性部を好むSAM分子が、化学的吸着水の水酸基とその官能基を結合させる場合には、その反応を円滑なものにするという働きがあるといわれている。

【0008】基板表面が疎水性であるかまたは親水性であるかは、基板上での水の接触角を測定することで判断することができる。酸化チタン基板表面の水の接触角は、未処理のもの(疎水性)で95~100°程度である。ちなみにシリコン自然酸化膜(親水性)に対する水の接触角は70°程度、シリコン水蒸気酸化膜(親水性)に対して55°程度、およびシリコン基板表面(疎水性)に対して105°程度である。紫外線を照射すると、酸化チタン基板表面に対する水の接触角は0~4°程度にまで下がる。このことは、疎水性である酸化チタン基板表面が、紫外線の照射によって親水性に変化したことを意味する。しかし、どんなに親水性の高い物質でも、水の接触角度は10°以下にはならないのが普通であるので、紫外線照射後の酸化チタン基板表面は超親水性と呼ばれる状態にある。

【0009】親水性を生じる主要な要素は、単位面積当たりの水酸基密度に由来すると予想される。例えばシリコン基板表面を酸化することで形成される酸化膜においては、水酸基が最密でも2平方ナノメートル当たり1個であるといわれている; Z. Anorg. Allg. Chem., 389, 92(1972)。紫外線照射後の酸化チタン基板上の水酸基密度の定量結果は現在報告されていないが、接触角の測

定結果から考察して、従来では考えられない程の高密度の水酸基が酸化チタン基板表面を覆っているものと思われる。この酸化チタン基板表面の超親水性という特徴を用いることで、水酸基の同一面内における密度が飛躍的に高くなり、従来より横方向の分子同士のパッキングが格段に強い、結晶性単分子膜を実現できる。

【0010】請求項1に記載の高密度有機分子薄膜の製造方法は、酸化チタン基板の表面に紫外線照射を照射する際、紫外線を通さない材料で作製されたマスクをかけることで、酸化チタン基板表面に任意の親水性領域を形成することを特徴とする。このマスクを用いた紫外線照射によって形成された親水性領域のパターン上に、該親水性領域に選択的に吸着することが知られている有機分子を吸着させてSAM膜を形成することを特徴とする。

【0011】請求項2に記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法は、紫外線照射により超親水性となった酸化チタン基板表面に、選択的に吸着してSAM膜を形成することが知られている、クロロシリル基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする。その分子構造は、一般式(1)  $V-(CH_2)_i-W-(CH_2)_j-SiCl_3$ 、 $X_{3-n}$ で表される。ここに、nは1~3の整数、iおよびjは0または正の整数であって、i+jは5~18が最も適当である。Vとしては $-CH_3$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-COOH$ 、ハロゲン原子、 $-CO_2CH_3$ 、 $-SiCl_3$ 、 $X_{3-n}$ 、 $-Si(OR)_3$ 、 $X_{3-n}$ 、 $-CN$ 等が挙げられる。Wとしては $CH_2$ 、アルケニレン、アルキニレン、フェニレン、ピリジニレン、チエニレン等が挙げられる。Xとしては低級アルキル基が挙げられ、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ が特に好ましい。

【0012】請求項3に記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法は、紫外線照射により超親水性となった酸化チタン基板表面に、選択的に吸着してSAM膜を形成することが知られている低級アルコキシシリル基を有する直鎖状有機分子を用いることを特徴とする。その分子構造は、一般式(2)  $V-(CH_2)_i-W-(CH_2)_j-Si(OR)_3$ 、 $X_{3-n}$ で表される。ここに、i、jおよびnは前記定義に同じである。Rとしては $C_1 \sim C_6$ の低級アルキル基が挙げられ、好ましくは、メチル基またはエチル基が用いられる。

【0013】請求項4に記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法は、紫外線照射により超親水性となった酸化チタン基板表面に選択的に吸着してSAM膜を形成することが知られているホスホン酸基を末端に有するホスホン酸チオール誘導体分子を用いることを特徴とする。分子構造は、一般式(3)  $SH-(CH_2)_i-PH_2O_3$ で表される。iは負を含まない整数であって、5~18が最も適当である。

【0014】請求項5に記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法は、紫外線照射により超親水性となった酸化チタン基板表面に、選択的に吸着してSAM膜を形成する

ことが知られているホスホン酸基を両末端に有するビスホスホン酸誘導体を用いることを特徴とする。その分子構造は、一般式(3)  $\text{PH}_2\text{O}_2 - (\text{CH}_2)_i - \text{PH}_2\text{O}_2$  で表される。ここに、 $i$ は前記定義に同じであって、5~18が最も適当である。

【0015】請求項6に記載の高密度有機単分子薄膜の製造方法は、紫外線照射により超親水性となった酸化チタン基板表面に、選択的に吸着してSAM膜を形成することが知られているカルボキシル基( $-\text{COOH}$ )を末端に有するカルボン酸チオール誘導体を用いることを特徴とする。その分子構造は、一般式(3)  $\text{Z} - (\text{CH}_2)_i - \text{COOH}$ で表される。 $i$ は前記定義に同じであって、5~18が最も適当である。 $\text{Z}$ としては $-\text{SH}$ や $-\text{CH}_3$ 等が用いられる。

【0016】請求項7に記載の高密度有機累積膜の製造方法は、紫外線照射により超親水性となった酸化チタン基板表面に、選択的に吸着してSAM膜を形成する有機分子種であって、基板と結合した官能基と反対側の官能基に $-\text{PH}_2\text{O}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等を有する有機分子を用い、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 等の金属イオンを介して累積膜を形成することを特徴とする。SAM溶液へ酸化チタン基板を浸漬する回数により、分子オーダーでの膜厚制御が可能である場合が多い。

【0017】

【発明の実施の形態】高密度有機単分子薄膜の製造方法は、酸化チタン基板表面に紫外線を照射する際に、マスクをかけることで部分的に超親水性となった領域に、請求項1~請求項6に記載の有機分子を選択的に吸着させることにより、パターンを形成することで実現される。またその後、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 等の各種金属イオン溶液に酸化チタン基板を浸漬し、再度SAM溶液に浸漬することで、任意のパターンに累積膜を形成することができる。この操作を数回繰り返すことで、分子オーダーでの膜厚制御が可能となる。このマスクの形状、材質は任意であり、紫外線を通さないものであれば、どのようなものでも構わない。例えば、このマスクには、フォトリソグラフィの分野で用いられているマスクを用いることも可能である。このようなマスクはガラス基板上にパターンが焼きつけられているものが多い。なお、酸化チタン基板として、酸化チタン単結晶基板およびSi基板上に酸化チタン薄膜を形成した基板のいずれも用いることができる。本発明においては、酸化チタン単結晶基板を用い、本明細書中では、単に酸化チタン基板と称する。

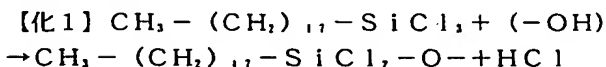
【0018】

【実施例】以下、図面を参照して、本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例1】Xeランプ等の紫外線を発生する光源を用い、酸化チタン基板表面を照射した(図1)。照射条件は10mW以上で2時間程度である。1はXeランプ

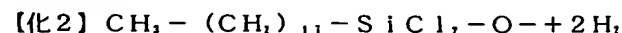
で、2がマスクである。マスクは光源と酸化チタン基板との間に存在しており、SUS製の円盤(15mmφ程度)の中央部に開けられた直径1mmの穴の部分に組み込まれている。ここでは、一辺40μmの格子縞からなるパターンを有する100μmφのマスクを使用した。紫外線が照射された部位および照射されなかった部位において、水の接触角測定を行った。照射された部位では、接触角が0~4°であり、超親水性を示し、一方、照射されなかった部位では、95~100°であり、疎水性を示した。この結果、マスクを用いて紫外線照射することにより部分的に超親水性領域を作製することが可能であることが確認された。3は一辺の長さが10mmの酸化チタン単結晶基板である。紫外線は、酸化チタン基板の中央の黒く塗りつぶしてある領域以外は、SUS製の円盤により遮られている。紫外線照射で部分的に超親水性を示すようになった酸化チタン基板を、予め調製しておいた1mM濃度のオクタデシルトリクロロシラン[ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_2\text{OTMS}$ ]溶液に3時間程度浸漬した(図2)。4のOTS溶液は、79μlのOTSをn-ヘキサデカン; 70ml+四塩化炭素; 30mlに混合して調製した。通常、OTS溶液は、単分子膜厚で酸化チタン基板を一様に覆うよりも過剰な分子濃度で調製される。この基板とは結合できない余剰なOTS分子は、基板を溶液から取り出した時点でほとんど溶液側へ流れるが、OTS単分子膜の上に物理的吸着によって残留する可能性もある。余剰なOTS分子を除去するために、SAM分子で表面が覆われた酸化チタン基板をクロロホルムで3分間洗浄した。その後、Arガスでブローして乾燥させた。さらにOTS分子のSi-Cl基は、酸化チタン基板表面の吸着水に起因する-OH基と脱塩化水素酸反応を起こし、Si-Oからなる共有結合を形成する。これにより基板表面に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_2\text{O}$ からなる単分子膜がOを介して形成される。図3中、3は紫外線照射後の酸化チタン基板である。図3中、酸化チタン基板表面において、紫外線が照射された領域が白くなっている。さらに7はマスクにて制御された40μm角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるオクタデシル鎖である。6はメチル末端基を示している。 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_2\text{O}$ からなる単分子膜がOを介して形成される様子を下記式(化1)に示す。

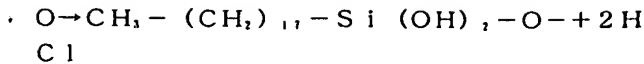
【0019】



【0020】その後、OTS分子の未反応のSi-Cl基も、大気中または溶液中の水分と反応してSi-OH基が形成される。その様子を下記式(化2)に示す。

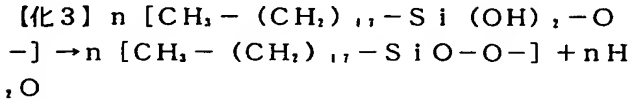
【0021】





【0022】次にシラノール基(−SiOH)が隣のシラノール基と脱水縮合して下記式(化3)に示す結合ができた。脱水縮合後の状態を図3に示す。

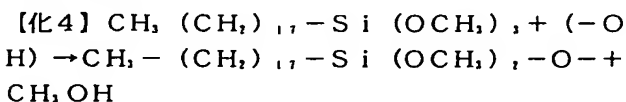
【0023】



【0024】OTS分子が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約2.0nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

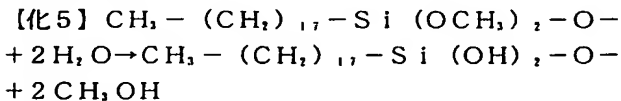
【0025】(実施例2)(実施例1)において用いたOTS分子をオクタデシルトリメトキシシラン[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]分子に変えて同様の実験を行った。まず、Xeランプを用い、10mW以上で2時間程度酸化チタン基板を照射した。マスクとしては、一辺40μmの格子縞からなるパターンを有するものを用いた。この酸化チタン基板を、予め調製しておいた1mM濃度のオクタデシルトリメトキシシラン溶液に10時間程度浸漬した。本実施例においては、実施例1の脱塩化水素酸反応が脱アルコール反応に変わる以外は前記化学反応式(化1~3)と同様に、反応は進行し、化学反応式(化6)に示す単分子膜が、酸化チタン基板表面上の40μm角の紫外線照射領域に形成された(図3)。7はマスクにて制御された40μm角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また、5は有機分子の骨格にあたるオクタデシル鎖である。その後、クロロホルムで3分間洗浄し、Arガスでブローして乾燥させた。

【0026】



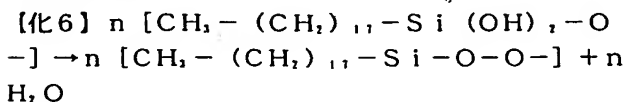
【0027】その後、OTS分子の未反応のSi−OCH<sub>3</sub>基も、大気中または溶液中の水分と反応してSi−OH基が形成される。その様子を下記式(化5)に示す。

【0028】



【0029】次にシラノール基(−SiOH)が隣のシラノール基と脱水縮合して下記式(化6)に示す結合ができた。

【0030】



【0031】オクタデシルトリメトキシシラン分子が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約2.5nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

【0032】(実施例3)(実施例1)において用いたOTS分子をメルカプトホスホン酸; HS(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>PH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分子に変えて同様の実験を行った。まず、Xeランプを用い、10mW以上で2時間程度酸化チタン基板を照射した。マスクとしては、一辺40μmの格子縞からなるパターンを有するものを用いた。この酸化チタン基板を、予め調製しておいたメルカプトホスホン酸溶液に浸漬した。該メルカプトホスホン酸溶液は、純エタノール溶媒中、直鎖状有機分子の一種であって、一方の末端に−SH基を持ち、反対側の末端には−PH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基を持つメルカプトホスホン酸分子を1mMの濃度で展開することによって調製した。メルカプトホスホン酸溶液中に24時間放置することによって、単分子膜厚のメルカプトホスホン酸分子が、マスクを通して紫外線が照射された酸化チタン基板表面を覆った(図4)。7はマスクにて制御された40μm角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるテトラメチレン鎖である。その後、単分子膜厚のメルカプトホスホン酸分子で覆われた酸化チタン基板を8の純エタノールに浸し、そのまま9の超音波洗浄器へ移し超音波洗浄を行ってリンスをする。次いで、Arガスブローして乾燥した。メルカプトホスホン酸分子が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約0.8nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

【0033】(実施例4)(実施例3)において用いたメルカプトホスホン酸分子を16−ビスホスホン酸分子に変えて同様の実験を行った。まず、Xeランプを用い、10mW以上で2時間程度酸化チタン基板を照射した。マスクとしては、一辺40μmの格子縞からなるパターンを有するものを用いた。この部分的に超親水性となった酸化チタン基板を16−ビスホスホン酸溶液に浸漬した。該16−ビスホスホン酸溶液は、純エタノール溶媒中、直鎖状有機分子の一種であって、両末端に−PH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基を持つ16−ビスホスホン酸H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1mMの濃度で展開することによって予め調製しておいた。このSAM膜形成性溶液中に10時間程度放置することによって、単分子膜厚の16−ビスホスホン酸分子が、マスクを通して紫外線が照射された酸化チタン基板表面を覆った(図5)。7はマスクにて制御された40μm角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるヘキサデカメチレン鎖である。その後、単分子膜厚のメルカプトホスホン酸分子で覆われた酸化チタン基板を純

エタノールに浸し、超音波洗浄を行ってリンスをした。さらにA r ガスブローして乾燥した。16-ビスホスホン酸分子が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約2.3 nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

【0034】(実施例5)(実施例3)において用いたメルカプトホスホン酸分子をメルカプトカルボン酸;  $\text{HS}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  分子に変えて同様の実験を行った。まず、Xe ランプを用い、10 mW以上で2時間程度酸化チタン基板を照射した。この基板をメルカプトカルボン酸溶液に浸漬した。該メルカプトカルボン酸溶液は、純エタノール溶媒中に、直鎖状有機分子の一種であって、一方の末端に-SH基を持ち、反対側の末端には-COOH基を持つメルカプトカルボン酸分子を1 mMの濃度で展開することによって、予め調製しておいた。このSAM膜形成性溶液中に2時間程度放置することによって、単分子膜厚のメルカプトカルボン酸分子が基板表面を覆った(図6)。7はマスクにて制御された40  $\mu\text{m}$ 角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるペンタデカメチレン鎖である。その後、単分子膜厚のメルカプトカルボン酸分子で覆われた酸化チタン基板を純エタノールに浸し、超音波洗浄を行ってリンスした。さらにA r ガスブローして乾燥させた。メルカプトカルボン酸分子が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約2.3 nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

【0035】(実施例6)(実施例4)に記載したごとく、Xe ランプを用い、10 mW以上で2時間程度、酸化チタン基板を照射した。マスクとして、一辺40  $\mu\text{m}$ の格子縞からなるパターンを有するものを用いた。この部分的に超親水性となった酸化チタン基板を16-ビスホスホン酸溶液に浸漬した。該16-ビスホスホン酸溶液は、純エタノール溶媒中に、直鎖状有機分子の一種であって、両末端に- $\text{PH}_2\text{O}_3$ 基を持つ16-ビスホスホン酸 $\text{H}_2\text{PO}_3(\text{CH}_2)_4\text{PH}_2\text{O}_3$ を1 mMの濃度で展開することによって予め調製しておいた。このSAM膜形成性溶液中に10時間程度放置することによって、単分子膜厚の16-ビスホスホン酸分子が基板表面を覆った(図5)。7はマスクにて制御された40  $\mu\text{m}$ 角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるヘキサデカメチレン鎖である。その後、単分子膜厚の16-ビスホスホン酸分子で覆われた酸化チタン基板を純エタノールに浸し、超音波洗浄を行ってリンスした。さらにA r ガスブローして乾燥させた。16-ビスホスホン酸分子が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約2.3 nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。こ

の単分子膜厚の16-ビスホスホン酸で覆われた酸化チタン基板を、別途調製した $\text{Zn}^{++}$ イオンを生成する1 mMジシバークロレートヘキサヒドレート; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中に5分間静置した。この処理によって、隣接した16-ビスホスホン酸2分子の持つ- $\text{PH}_2\text{O}_3$ 基と $\text{Zn}^{++}$ イオンとが反応して、Znで表面が覆われた酸化チタン基板が作製される。その後、この基板を純エタノール中で超音波洗浄することによって、余剰な分子を除去した。この基板を、再度16-ビスホスホン酸溶液中に1時間程度静置することによって、2層目の16-ビスホスホン酸単分子薄膜が形成された

(図7)。7はマスクにて制御された40  $\mu\text{m}$ 角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるヘキサデカメチレン鎖である。16-ビスホスホン酸2分子とZnとからなる多層膜が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約4.6 nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。かかる工程を繰り返すことによって、分子レベルで正確に制御された、任意の膜厚(ほぼ単分子膜厚2.3 nmの整数倍の厚さ)の累積膜を作成することができる。金属イオン溶液として、それぞれ1 mMの $\text{ZrOCl}_2$ や $\text{HfOCl}_2$ を用いた場合でも、前記と同様に16-ビスホスホン酸2分子とZr、Hfとからなる多層膜が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約4.6 nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

【0036】また、(実施例5)に記載したごとく、Xe ランプを用い、10 mW以上で2時間程度、酸化チタン基板を照射した。マスクとして、一辺40  $\mu\text{m}$ の格子縞からなるパターンを有するものを用いた。この部分的に超親水性となった酸化チタン基板をメルカプトカルボン酸溶液に浸漬した。このSAM膜形成性溶液中に2時間程度放置することによって、単分子膜厚のメルカプトカルボンカルボン酸分子が基板表面を覆った(図6)。その後、この基板を純エタノール中で超音波洗浄して、リンスを行った。さらにA r ガスブローして乾燥させた。メルカプトカルボンカルボン酸分子が酸化チタン基板上に均一に吸着され、約2.3 nm厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。このメルカプトカルボン酸で覆われた酸化チタン基板を、別途調製した1 mM酢酸銅(II)溶液中へ移し、5分間静置した。この処理によって、メルカプトカルボン酸の持つ-SH基が酢酸銅(II)由来の $\text{Cu}^{++}$ イオンを介して架橋され、2分子厚のメルカプトカルボン酢酸で覆われた酸化チタン基板が形成された(図8)。7はマスクにて制御された40  $\mu\text{m}$ 角の紫外線照射領域を示す。分子が吸着している領域は、マスクパターンに従って格子状に形成されている。また5は有機分子の骨格にあたるペンタデカメチレン鎖である。その



後、この基板を純エタノール中で超音波洗浄することで、余剰なメルカプトカルボン酸分子、酢酸銅 (I I) 分子や  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを除去した。さらに  $\text{Ar}$  ブローして乾燥させた。メルカプトカルボン酸 2 分子と  $\text{Cu}$  とからなる多層膜 (累積膜) が酸化チタン基板上に選択的に吸着され、約 4.6 nm 厚さの被膜を形成していることが、エリブソメトリーによって確認された。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、従来の SAM 膜よりもさらに密度の高い、すなわち、結晶性の極めて高い、分子オーダーで制御された有機超薄膜を形成することができ、保護膜、絶縁膜以外にも、超微細加工用レジストやバイオセンサーへの応用展開が可能となる。さらに上記の高密度単分子または累積膜を任意のパターンに作製することができるため、応用範囲はさらに拡がり、様々な新規デバイスの創出を可能とする期待が高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 マスクを用いた紫外線照射方法を説明するための概略図である。

【図 2】 SAM 膜作製方法を説明するための概略図である。

【図 3】 パターン加工されたシロキサ (SiO<sub>2</sub>)

結合を持つ SAM 膜の模式図である。

【図 4】 パターン加工されたメルカプトホスホン酸 SAM 膜とその洗浄方法を示す模式図である。

【図 5】 パターン加工された 16-ビスホスホン酸 SAM 膜の模式図である。

【図 6】 パターン加工されたメルカプトカルボン酸 SAM 膜の模式図である。

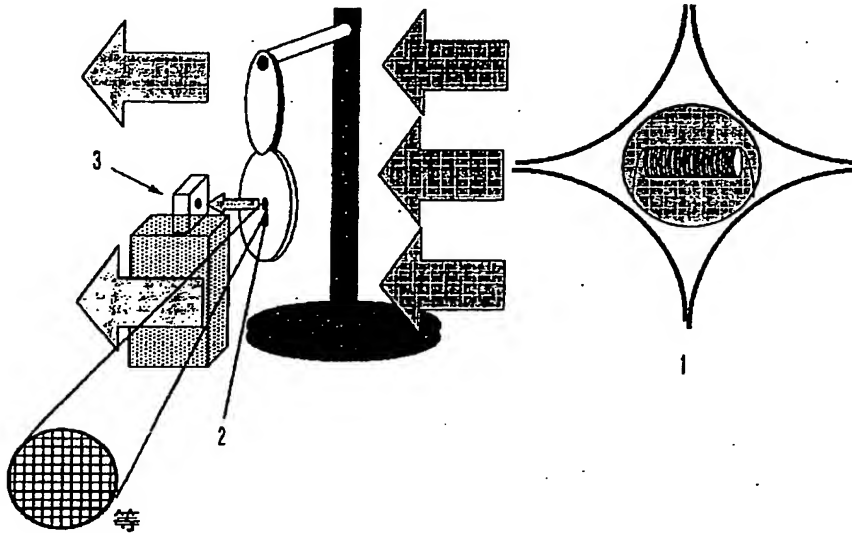
【図 7】 パターン加工された 16-ビスホスホン酸 2 層 SAM 膜の模式図である。

【図 8】 パターン加工されたメルカプトカルボン酸 2 分子膜の模式図である。

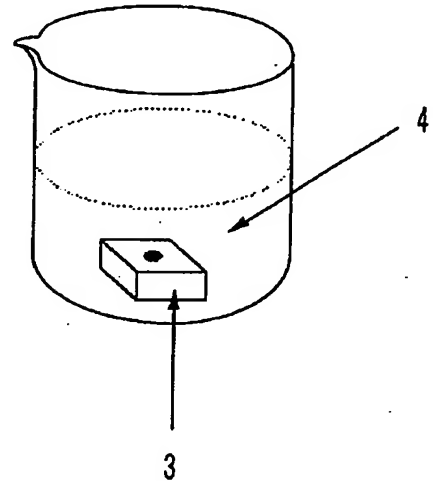
【符号の説明】

- 1 紫外線を含む光源
- 2 マスク
- 3 紫外線照射後の酸化チタン基板
- 4 OTS 溶液
- 5 有機分子の骨格
- 6 メチル基
- 7 40  $\mu\text{m}$  角の紫外線照射領域
- 8 リンス用純エタノール
- 9 超音波洗浄器

【図 1】

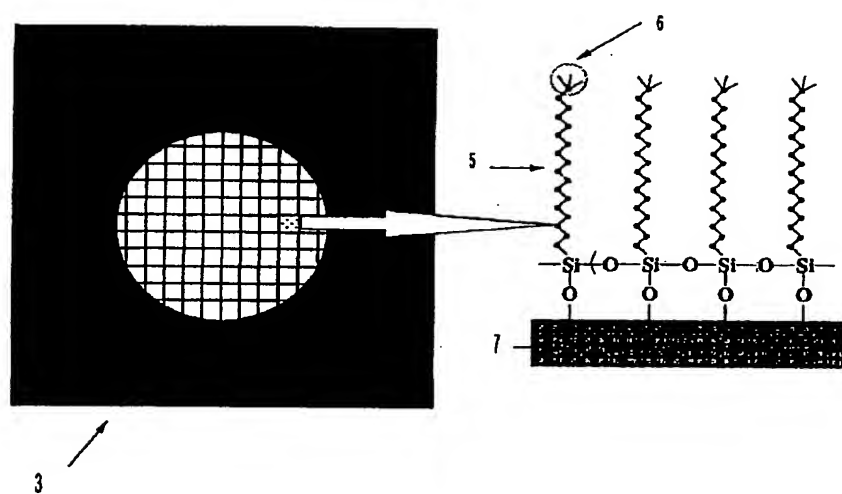


【図 2】

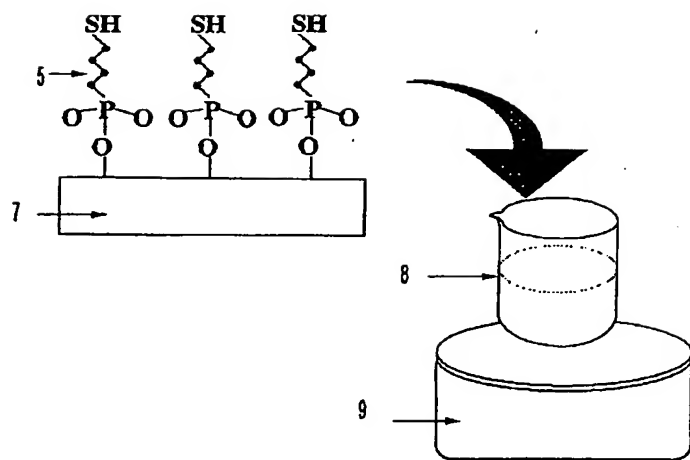




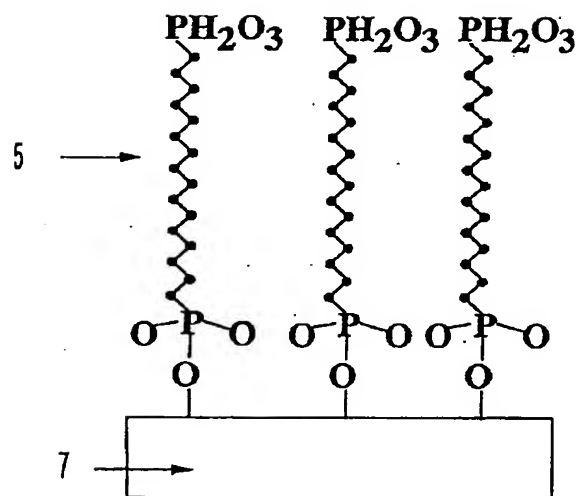
【図 3】



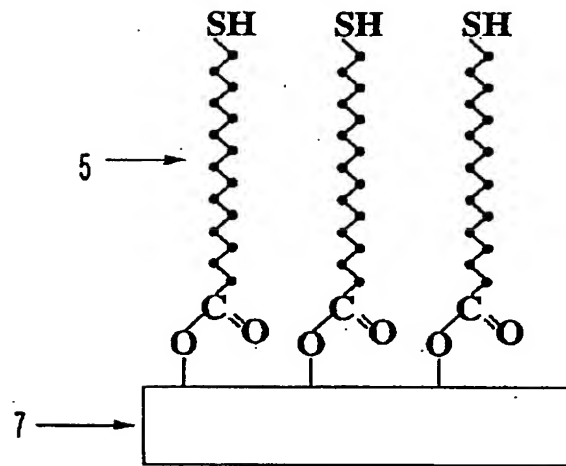
【図 4】



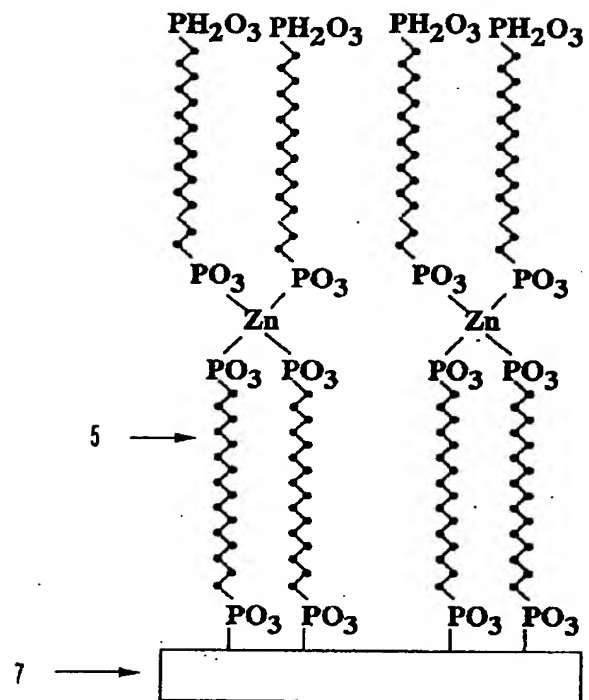
【図 5】



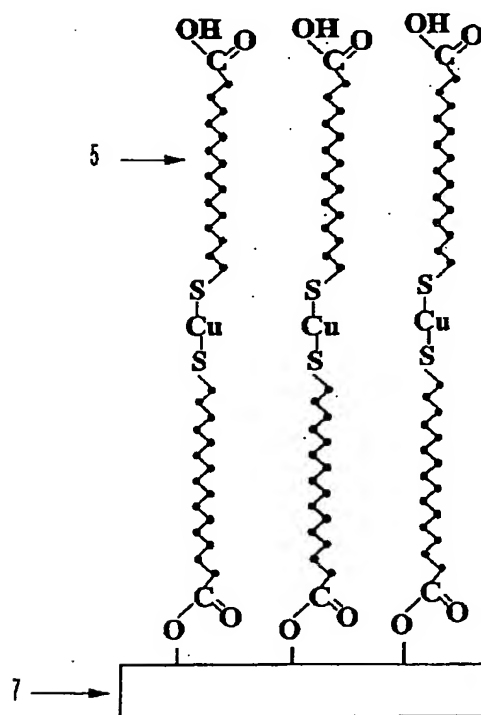
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 藤岡 一志  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 御手洗 郷子  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BF02 ED06 EF01 E103